

Mello, J. A.

FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA

THESE

DE CONCURSO

para um lugar de oppositor na secção de sciencias accessorias

NA

FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA

E QUE PERANTE A MESMA DEVE SER SUSTENTADA

EM 5 DE JULHO DE 1872

PELO

Dr. José Alves de Mello

1º cirurgião honorario do corpo de saude do exercito,
cavalleiro da Imperial Ordem da Rosa,
e condecorado com a medalha de campanha
do Paraguay.

Bahia

IMPRESSA NA TYPOGRAPHIA DO — DIARIO —

1872

FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA

DIRECTOR

VICE-DIRECTOR

O EXM. SR. CONSELHEIRO DR. VICENTE FERREIRA DE MAGALHÃES.

LENTES PROPRIETARIOS.

Os Srs. Doutores

1º anno

Materias que leccionão

Cons. Vicente Ferreira de Magalhães . . . } Physica em geral, e particularmente em suas
Francisco Rodrigues da Silva . . . } applicações á Medicina.
Barão de Itapoan . . . } Chimica e Mineralogia.
Barão de Itapoan . . . } Anatomia descriptiva.

2º anno

Antonio de Cerqueira Pinto . . . } Chimica organica.
Jeronymo Sodré Pereira . . . } Physiologia.
Antonio Mariano do Bomfim . . . } Botanica e Zoologia.
Barão de Itapoan . . . } Repetição de Anatomia descriptiva.

3º anno

Cons. Elias José Pedrosa . . . } Anatomia geral e pathologica.
José de Goes Siqueira . . . } Pathologia geral.
Jeronymo Sodré Pereira . . . } Physiologia.

4º anno

Cons. Manuel Ladislau Aranha Dantas . . . } Pathologia externa.
Demetrio Cyriaco Tourinho . . . } Pathologia interna.
Cons. Mathias Moreira Sampaio . . . } Partos, molestias de mulheres peçadas e de
meninos recém-nascidos.

5º anno

Demetrio Cyriaco Tourinho . . . } Continuação de Pathologia interna.
Luiz Alvares dos Santos . . . } Materia medica e therapeutica.
José Antonio de Freitas . . . } Anatomia topographica, Medicina operatoria
e apparatus.

6º anno

Rozendo Aprigio Pereira Guimarães . . . } Pharmacia.
Salustiano Ferreira Souto . . . } Medicina legal.
Domingos Rodrigues Seixas . . . } Hygiene e Historia da Medicina.
José Affonso Paraizo de Moura . . . } Clinica externa do 3.º e 4.º anno.
Antonio Januario de Faria . . . } Clinica interna do 5.º e 6.º anno.

OPPOSITORES

Ignacio José da Cunha . . . }
Pedro Ribeiro de Araujo . . . }
José Ignacio de Barros Pimentel . . . } Secção Accessoria.
Virgilio Climaco Damazio . . . }

Augusto Gonsalves Martins . . . }
Domingos Carlos da Silva . . . }
Antonio Pacifico Pereira . . . } Secção Cirurgica.
. . . }

Bamiro Affonso Monteiro . . . }
Egas Carlos Moniz Sodré . . . }
Claudemiro Augusto de Moraes Caldas . . . } Secção Medica.
. . . }

SECRETARIO

O SR. DR. CINCINNATO PINTO DA SILVA.

OFFICIAL DA SECRETARIA

O SR. DR. THOMAZ DE AQUINO GASPAS.

A Faculdade não approva nem reprova as opiniões emittidas nesta these.

AOS ILLUSTRÍSSIMOS SENHORES

DR. ROZENDO APRIGIO PEREIRA GUIMARÃES

Professor de Pharmacia d'esta Faculdade

13

DR. DOMINGOS CARLOS DA SILVA

Opositor da Secção de sciencias cirurgicas

Sincera amizade e gratidão.

DISSERTAÇÃO

CORPOS GORDUROSOS

SUA CONSTITUIÇÃO E PROPRIEDADES



QUANDO se compara sob diversos pontos de vista os principios immediatos que fazem parte constitutiva dos seres organisados, vegetaes e animaes, vê-se de modo claro e positivo que estes encerrão em si trez especies de compostos fundamentaes.

Corpos gordurosos propriamente ditos, substancias hydrocarbonadas, e materias azotadas ou albuminoides —, eis as individualidades chimicas distinctas, as especies de elemento organico differentes, si assim nos podemos exprimir, que, por um conjuncto harmonico e todo providencial, formão a organização viva desses seres na mais estreita solidariedade.

Nem ha negal-o: no estudo chimico desses dous reinos, élos primordiaes e unicos da mysteriosa cadeia dos entes creados, outra de certo não poderia ser a classificação; a analyse immediata cabalmente o justifica, e a synthese organica até certo ponto o comprova.

Desde o *protococcus nivalis*, typo do vegetal-cellula, ou melhor unicellular, até o *sequoia gigantea* da California, estupendo colosso, em que a organização sóbe de admiravel perfeição; desde o *protozoario*, typo de extrema simplicidade na serie zoologica, até o *homem*, mammiifero o mais perfeito, e que corôa a divina obra da natureza: a associação destes elementos não deixa, um só instante, de revelar-se.

Estudando em separado as funcções que desempenhão, por assim dizer, estas trez ordens de compostos, o physio-naturalista sorprehende-se de véras; e na prescrutação intima de cada acto vê que todos elles cooperão para o grande phenomeno da nutrição, character absoluto dos seres vivos; reconhece atravez das transmutações moleculares as mais obscuras que é por elles que a vida se manifesta em todos os seus effeitos, de modo a assegurarem a perpetuidade da especie pelo funcionar do individuo.

Estabelecido este principio, como uma noção geral e ao mesmo tempo precisa, occupemo-nos do grupo dos corpos gordurosos, substancias estas susceptiveis dos mais fecundos resultados, quer no dominio da sciencia pura, quer no dominio das applicações.

PRIMEIRA PARTE

CORPOS GORDUROSOS NATURAES E SUA CONSTITUIÇÃO

I

Diversos são os processos que tem sido applicados á extracção dos corpos gordurosos, que encontrão-se nos tecidos vegetaes ou animaes, e que são conhecidos sob o nome de *oleos*, *manteigas* e *gorduras*, conforme sua origem e consistencia.

As gorduras, que proveem dos animaes, são em geral separadas do tecido cellular que as envolve por via de fusão, facilitando-se alguma vez esta separação por meio d'agua acidulada pelo acido sulfurico, que desaggrega as membranas: a gordura funde-se, e vem á superficie do liquido d'onde se a decanta.

Os oleos gordurosos de origem vegetal são contidos principalmente nas sementes, e só rara vez apresentam-se no pericarpo dos fructos: são todos extrahidos por expressão. A principio opera-se a frio, obtendo-se d'esta arte o oleo mais puro; depois comprime-se a materia entre laminas aque-



cidas, fazendo-se em seguida ferver-a n'agua. N'esse ultimo caso os oleos conteem em suspensão partes parenchymatosas mais ou menos divididas, das quaes se os desembaraça por uma forte agitação.

Quando assim obtidos, os oleos que são destinados a diversos mysteres e sobretudo á alimentação das chammas, devem ser purificados, o que facilmente consegue-se batendo-os com dous ou cinco centesimos de acido sulfurico concentrado, dirigindo-se ao mesmo tempo uma forte corrente de vapor d'agua; d'esse modo o acido ataca vivamente as materias mucilaginosas em suspensão, carbonisando-as, e acabão todas por deporem-se com o acido e a agua, formando um sedimento espesso e de côr anegrada, que bastante contrasta com a limpidez dos oleos. O processo, porém, pelo qual o chimico muita vez extrahe nos laboratorios os corpos gordurosos, que achão-se em uma mistura qualquer, consiste no emprego do ether ou do sulfureto de carbono, promovendo logo depois a distillação da substancia empregada.

São, pois, sem contestação os reinos vegetal e animal que fornecem-nos constantemente as materias gordurosas; antes, porém, de apresentarmos a lista d'aquellas de uso mais frequente, visto que immensa é a sua variedade, procuremos definil-as, attendendo por ora tão somente para seos caracteres physicos.

Duas propriedades importantíssimas separão estes principios de todos os mais de origem organica: são a sua insolubilidade n'agua, e sua facil fusibilidade.

Substancias solidas ou liquidas, os corpos gordurosos ás mais das vezes sem côr, sem cheiro, e sem sabor, só muí excepçionalmente apresentam uma côr amarella mais ou menos carregada, sabor rancido, e cheiro desagradavel. O alcool absoluto e o espirito de madeira dissolvem grande quantidade d'estes corpos, extendendo-se mais largamente esta propriedade ao ether, e ás essencias; todavia os seos melhores dissolventes são as gorduras no estado liquido. Mais leves que a agua, estes corpos teem uma densidade que varia de 0,90 a 0,93.

Os oleos de oliveira, de amendoas doces, de ricino, de croton tiglium, de linhaça, de palma, os dos figados do bacalhau e da raia, as manteigas de vacca, de porco, de cacau e de noz moscada, o sebo, o spermaceti, e as diversas especies de cêra — taes são as materias gordurosas mais conhecidas pela importancia de seos usos.

II

Immenso progresso tem por certo feito a chimica organica, graças á introdução do methodo synthetico, como base principal de suas experiencias. Ha muito tempo impracticavel nòs seos dominios, a synthese constituiu-se hoje por assim dizer um meio tão seguro, um recurso de tanta perfeição, quanto na chimica mineral.

E em verdade; até então impotente para reconstruir o edificio demolido por suas proprias mãos, queimando e destruindo todas as substancias, operando em summa pela analyse, só agora pode esta sciencia formar afoutamente todos os principios immediatos na composição gradual e na serie progressiva de seos elementos: carbono, hydrogenio, oxygenio e azoto, ou tomando por ponto de partida os mesmos elementos completamente oxydados, isto é, a agua e o acido carbonico.

Assim, pois, á uma escala de decomposição succedeo outra de recomposição, e d'este modo o chimico não pode ser mais considerado como a antithese perfeita, o contraste enigmatico da natureza viva. Este facto, constituindo-se o ponto de apoio e a base mais solida para o vasto templo da chimica moderna, deo lugar ás mais brilhantes descobertas; e só a elle por tanto deve-se o conhecimento da composição definitiva de quasi todos os compostos organicos.

Desenvolvamos este assumpto, que muito se recommenda.

Antes de 1813, epocha em que apparecerão no mundo scientifico os luminosos trabalhos do Sr. Chevreul, a constituição chimica dos compostos gordurosos era quasi desconhecida.

Si bem que chimicos não menos illustres, como Bertholet, Fourcroy e o Sr. Braconnot tivessem muito antes emprehendido serios esforços para a solução de tão importante problema, comtudo pouco adiantarão; cabendo a gloria tão somente ao espirito altamente investigador d'aquelle sabio. Com effeito instituidas com a maior sagacidade e discutidas depois com todo rigor, as suas experiencias tornarão-se a esse respeito memoraveis, para não dizer classicas.

Substancias neutras, os corpos gordurosos não podem de forma alguma ser mais considerados como especies unicas, ou individualidades proprias,



são misturas em proporções indefinidas de diversos principios immediatos, como a stearina, a margarina, a oleina, a butyrina, etc.; predominando os dous primeiros nas gorduras solidas, e a margarina e a oleina nos oleos; e o que é mais para admirar e surprehender, é que estes principios assim definidos e isolados, sendo por sua vez submettidos á influencia de causas mui diversas, acabão todos por apresentarem uma propriedade commum e que lhes é característica; decompõem-se pouco e pouco, sobretudo com o concurso do calor, dando origem a saes respectivamente formados pelos acidos stearico, margarico, oleico, butyrico, etc., a uma nova substancia denominada — glycerina (1).

Do exame destes factos surgirão para a sciencia duas hypotheses, em que permaneceo ella por muito tempo indecisa: ao passo que uns consideravão todos os corpos gordurosos formados pela associação de um acido gorduroso anhydro, fixo ou volatil, com glycerina tambem no estado anhydro; outros os representavão como compostos de oxygenio, carbono e hydrogenio em proporções taes que uma parte destes elementos constituia o acido gorduroso, emquanto que a outra porção reunida á agua representava a glycerina.

A exacta interpretação, porém, de modos de ver tão differentes não se fez muito esperar, e hoje, graças aos brilhantes resultados colhidos pelo Sr. Chevreul, e depois confirmados pelos Srs. Dumas, Boullay, Lecanu, Dufly, Peligot, e sobretudo pelos Srs. Wurtz e Berthelot, não pôde restar a menor duvida de que nestes compostos a glycerina e os acidos gordurosos preexistem formados ao menos virtualmente, e que portanto não são productos de uma destruição radical, tendo por causa novas condições de equilibrio, visto que entre elles e a constituição dos corpos decompostos existe uma relação necessaria, constante e invariavel: basta, com effeito, combinar a glycerina com os diversos acidos gordurosos para que obtenha-se artificialmente a stearina, a margarina, a oleina, a butyrina, em uma palavra os principios immediatos de todos os corpos gordurosos naturaes.

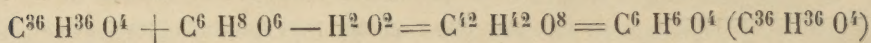
(1) Convem notar que n'esta classe de reacções ha corpos gordurosos que não dão glycerina, mas sim um outro producto, que parece gosar do mesmo papel chimico que o daquella substancia. D'ahi a divisão, que fazião os antigos, em corpos gordurosos de facil ou difficil saponificação.

Todavia não é só nesse facto que a synthese, remontando-se ao ponto de partida da analyse, attesta e justifica a veracidade dessa opinião; não; os principios dest'arte obtidos, quando misturados em proporções convenientes, acabão tambem por engendrarem as gorduras dos animaes e os oleos fixos dos vegetaes, e si finalmente as experiencias teem demonstrado que os methodos empregados para a combinação da glycerina com os acidos gordurosos propriamente ditos, são igualmente applicaveis á combinação desse mesmo principio com os outros acidos, quer organicos, quer inorganicos, resultando dahi uma multidão de compostos, analogos aos corpos gordurosos naturaes, e o que mais é, formados segundo as mesmas leis; claro é que nestes a glycerina existe respectivamente combinada com os diversos acidos gordurosos.

Para melhor comprehensão destas ideias, apresentemos um exemplo ⁽¹⁾.

« Tomemos, diz o Sr. Berthelot, glycerina, e ponhamol-a em contacto por alguns mezes com o acido stearico; uma reacção começa a ter lugar mesmo na temperatura ordinaria, si bem que mui lentamente. Para que ella effectue-se de modo conveniente, é preciso que as substancias estejam em um vaso hermeticamente fechado, e que a temperatura eleve-se a 200°; em taes condições a combinação opera-se em algumas horas, e prepara-se facilmente e em grande quantidade um verdadeiro corpo gorduroso, analogo á stearina, já por seo aspecto e fusibilidade, já por outras propriedades physicas, já enfim neutra como ella, e reproduzindo igualmente pela saponificação acido stearico e glycerina.

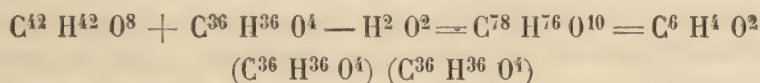
« Entretanto, continúa o mesmo author, na analyse deste corpo acha-se uma differença real, visto que a stearina natural contém 76,6 para 100 de carbono, e saponificada fornece 0,10 de glycerina; e a stearina artificial assim obtida encerra apenas 70 para 100 de carbono, e a sua decomposição produz 25 para 100 de glycerina. Estes resultados provão que o novo composto é o effeito da combinação de um equivalente de acido stearico com um equivalente de glycerina, havendo separação de dois equivalentes d'agua; é a *monostearina*:



(1) O exemplo aqui trazido é tirado do Tratado Elementar de Chimica organica do Sr. Berthelot, publicado no corrente anno.

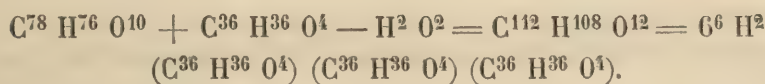


« Em conclusão, a stearina natural tem mais carbono, e dá menos glycerina que o primeiro composto artificial; se é obrigado, pois, a fazer obrar de novo o acido stearico sobre a monostearina, e com effeito vê-se uma segunda combinação operar-se, formando-se a *distearina*:



« Este novo producto representa a combinação de um equivalente de glycerina com dois equivalentes de acido estearico. É um principio neutro da natureza dos etheres, contém 75 para 100 de carbono, saponificada fornece 45 para 100 de glycerina. Vê-se por este facto que nos temos approximado da stearina natural, mas não n'a temos ainda reproduzido.

« Prosigamos, pois, continúa o illustre experimentador; ponhamos agora a distearina em contacto com o acido stearico e na temperatura de 200°: uma terceira combinação effectua-se de prompto; e assim obtemos por esta vez a *tristearina*, corpo formado pela união de trez equivalentes de acido stearico e de um equivalente de glycerina, combinados com eliminação de seis equivalentes d'agua:



Ora, a tristearina é neutra, possui exactamente as mesmas propriedades, a mesma composição que a stearina natural; fornece pela saponificação as mesmas quantidades de glycerina e de acido stearico; em uma palavra, estes dois corpos são perfeitamente identicos; consequentemente temos realisado, por uma serie systhematica de reacções, a synthese da stearina natural, applicando-se os mesmos resultados á synthese de todos os outros corpos gordurosos. »

Quem estuda agora com serio cuidado esta progressão crescente de corpos intermediarios, e attende bem para os modos de sua formação, convence-se sem custo de que existem relações fundamentaes entre estes corpos e aquelles que se denominão etheres compostos neutros; opinião que ainda mais prevalece, e que ainda mais se robustece, quando a analyse, os decompondo, verifica exactamente as mesmas analogias.



É facto sabido que a combinação dos ácidos com o álcool não pode effectuar-se sem que haja formação e eliminação de uma certa quantidade d'agua, e que reciprocamente os etheres compostos se não podem desdobrar em os seus principios constitutivos sem que dê-se a absorpção dos mesmos elementos d'agua; ora si isso é exacto, e si na formação e decomposição dos corpos gordurosos os mesmos phenomenos teem logar, e dão-se sob as mesmas leis, é logico e de evidencia que estes devem ser comparaveis a aquelles, e que consequentemente a glicerina gosa o papel de um álcool, relativamente ao mesmo principio nos etheres compostos neutros.

Os corpos gordurosos achão, pois, na chimica organica uma classificação que lhes é propria, e, como etheres que são, gosão de importancia igual á dos verdadeiros saes na chimica mineral.

No estudo da glicerina, que vamos encetar, conheceremos melhor esta verdade.

SEGUNDA PARTE

GLYCERINA E SEOS ETHERES

I

Em 1779, Scheele, preparando o emplasto simples, obteve pela primeira vez a glicerina, á que denominara — principio doce dos oleos; aos bellos estudos, porém, dos Srs. Chevreul, Pelouze, Gélis, e principalmente do Sr. Berthelot, deve-se o perfeito conhecimento de sua historia chimica.

É nas fabricas de preparação das velas de stearina que obteem-se quantidades consideraveis de glicerina, como producto accessorio. As aguas que teem servido para a saponificação das gorduras por meio da cal são evaporadas até a consistencia de xarope na temperatura ao maximo de 130°, distilla-se depois esta especie de xarope em quatro vezes seo volume de álcool concentrado; filtra-se o liquido, e em seguida distilla-se todo o álcool.



Tracta-se de novo o residuo pela agua, fazendo-o digerir com lithargyrio; procede-se á segunda filtração, e precipita-se pelo hydrogenio sulfurado o oxydo de chumbo, que se tem dissolvido: nada mais resta que descorar então todo o liquido pelo carvão animal, e leval-o ao depois ao vasio da machina pneumatica para ser concentrado. Além d'este processo, existe o que consiste no tractamento d'estas mesmas aguas por uma forte corrente de acido carbonico, obtendo-se depois pela evaporação a glycerina quasi pura.

É tambem facil ter-se a glycerina na preparação do emplastro simples. Terminada esta operação, decanta-se a agua que fica acima do sabão de chumbo, faz-se depois passar uma certa quantidade de hydrogenio sulfurado para precipitar todo o chumbo dissolvido no estado de sulfureto, evaporando-se em seguida a banho-maria o liquido filtrado. Em geral a glycerina acompanha sempre os productos de saponificação dos oleos e dos corpos gordurosos neutros (1); attendendo-se, porém, ás materias e ao modo de decomposição que fornecem este producto mais puro, devem ser preferidos os oleos vegetaes fixos a par do processo do Sr. Wilson (2). Observações recentes teem descoberto este producto na fermentação alcoolica, e a sua quantidade é tanto maior e mais abundante, quanto mais lenta é a fermentação, e menos activo o fermento.

Foi o Sr. Wurtz quem preparou pela primeira vez a glycerina artificialmente, servindo-se do iodureto de allyle ou propylene iodada. Pela acção do bromo este corpo transforma-se em tribromureto, e o tribomureto de allyle, reagindo por sua vez sobre o acetato de prata, fórma bromureto de prata e triacetina. Eis a equação theorica:

Primeira phase



Segunda phase



(1) A esse respeito somente fazem excepção as ceras e o espermacete: este corpo saponificando-se dá *ethal* em lugar de glycerina.

(2) Consiste este processo na decomposição dos corpos gordurosos pelo vapor d'aga so-u bremaneira aquecido.

*Terceira phase*

Vê-se na ultima phase da operação que a triacetina, tractada pela baryta, é que dá origem á glycerina.

Um methodo, porém, mais simples e expedito consiste em fazer reagir a potassa sobre o tribromureto d'allyle; aqui mais que em nenhuma outra parte a formula algebrica exprime com tanto rigor o resultado obtido, eis-a:



A glycerina obtida por estes meios e concentrada no vasio tem por formula chimica $\text{C}^6 \text{H}^8 \text{O}^6$. É uma substancia neutra, liquida, mas da consistencia de xarope, muito deliquescente, sem côr, sem cheiro, e de sabor francamente adocicado. Sua densidade é representada por 1,28 na temperatura de 15°, e o seo ponto de ebullicão chega a 285°.

Solúvel em todas as porporções n'agua, e no alcool absoluto, a glycerina parece não sel-o no ether, nos oleos gordurosos, e nas essencias; dissolve contudo um grande numero de substancias igualmente soluveis n'agua ou no alcool, como os alcalis, os chloruretos de potassio, de sodio, de calcio, os azotatos de soda, de prata, e os sulfatos de potassa, de soda e de cobre.

Fallemos agora da historia chimica d'este corpo.

Os recentes progressos da chimica organica teem feito reconhecer a glycerina como um alcool, não só por suas propriedades geraes, sinão tambem por sua composição. A theoria que desenvolvemos acerca da constituição dos corpos gordurosos, como ethers d'este principio, parece de algum modo confirmar esta opinião.

Com effeito, não ha composto organico ternario que se não derive do alcool propriamente dito. Afora os carburetos de hydrogenio, corpos binarios, congeneres evidentes do mineral inorganico tambem binario, e que servem de ponto de partida para a formação d'este principio, todos os outros são productos directos ou indirectos d'esta substancia.

Um facto geral, porém, e uma relação commun entre a glycerina e todos os acidos monobasicos fizeram-na ser classificada no numero dos alcools polyatomicos: ao passo que o alcool ordinario e seus analogos, homologos



ou isologos, podem apenas unir-se em uma só proporção e em equivalentes iguaes com os acidos de uma só molecula basica para formarem a classe dos ethers compostos neutros, a glycerina ao contrario une-se com os mesmos acidos segundo muitas relações, dando tambem origem a muitos compostos neutros.

Estabelecida esta relação, convinha determinar o numero d'estes compostos, e em realidade o Sr. Berthelot, por uma serie successiva de observações e experiencias acuradas demonstrou a não mais desejar que esta substancia podia formar com os acidos tres ordens de combinações, isto é, que uma, duas ou trez moleculas de um acido monobasico podião reagir sobre um só molecula de glycerina, podendo dar origem a trez compostos differentes com separação de uma, duas ou trez moleculas d'agua, e que em ultima analyse, esgotada ou não a sua capacidade de saturação, estes corpos neutros erão para ella o que os ethers compostos neutros representavão para os alcools monoatomicos.

Resultado algum podia ser mais positivo; o caracter de um alcool triatomico e ao mesmo tempo triacido estava pela primeira vez assignado a esta substancia, e d'est'arte constituida a sua verdadeira formula chimica.

Deduz-se, pois, de todos estes factos, e á fôrma de synopse, que um só equivalente de glycerina gosa por sem duvida nas reacções do mesmo papel que trez equivalentes de um alcool monoatomico, representa, por assim dizer, *trez equivalentes do alcool vinico ou ordinario, intimamente unidos e inseparaveis.*

Por um estudo comparativo não será difficil provar esta proposição.

Apresentemol-o.

O alcool ordinario, combinando-se com os acidos, formão ethers compostos, como o ether acetico:



a glycerina, alcool triatomico, combinando-se por sua vez com os acidos, fôrma tambem ethers, como a acetina:





Da combinação do alcool vinico com os alcools resultão ethers mixtos, como o ether ethylmethylico:



da combinação da glycerina com os alcools resultão tambem por sua vez os ethers mixtos, como a ethylina:



O alcool ordinario combina-se com o ammoniaco, formando alcalis, como a ethylammina:

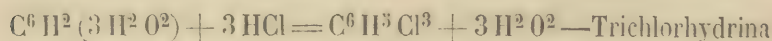
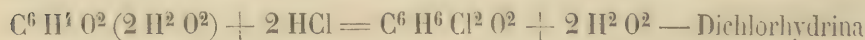


a glycerina combina-se tambem com o ammoniaco, formando alcalis, como a glycerammina:



em todos os mais phenomenos de deshydratação veriamos ainda que a glycerina acha-se subordinada ás mesmas relações de formulas, que o alcool ordinario. Quem attentar, porém, para esse genero de reacções, perceberá que esta substancia tem feito o simples papel de um alcool monoatomico: com effeito, só um de seos elementos foi posto em actividade.

Pelo processo mesmo de deshydratação a glycerina dá outros derivados, isto é, fornece corpos mui differentes d'esse primeiro genero, por nós apontado: e em taes casos as transformações que ella soffre, representam, por assim dizer, a somma de duas ou tres reacções exercidas sobre dous ou trez equivalentes do alcool ordinario:





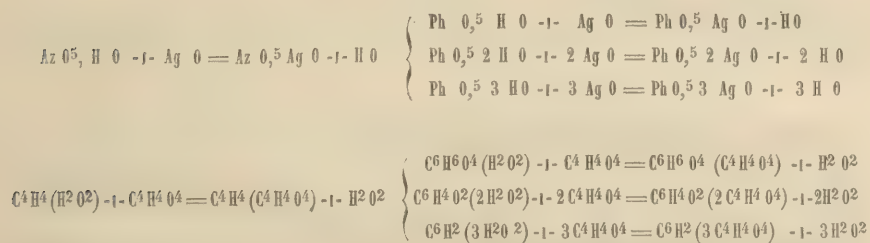
N'estas circumstancias é facil assegurar-se de que dous ou trez dos seus elementos reagirão concumitantemente para a producção do phenomeno.

Quando sabemos, finalmente, por outro lado, que as relações fundadas entre os phenomenos de oxydação, de deshydrogenação e de reducção são as mesmas em ambos os corpos, nenhuma duvida pode subsistir de que a glycerina, alcool triatomico, deve representar, e de facto representa, a fusão intima, a união inseparavel de trez moleculas do alcool ordinario, e consequentemente de um alcool monoatomico.

Levado mais longe este parallelo, que sem contestação alguma constitue a base fundamental para o conhecimento legitimo d'essa classe de alcools polyatomicos, reconhece-se que a glycerina apresenta relativamente ao alcool vinico as mesmas relações de composição que o acido azotico na chimica mineral com referencia ao acido phosphorico ordinario.

Nem ha que duvidar: ao passo que o acido azotico só fórma com as bases ou oxydos metallicos uma unica serie de saes neutros: a dos azotatos monobasicos, — o acido phosphorico produz com os mesmos oxydos trez series distinctas de saes tambem neutros: os metaphosphatos monobasicos, os pyrophosphatos bibasicos, e os phosphatos tribasicos.

As formulas seguintes vão dar conta exactamente de todas estas reacções:



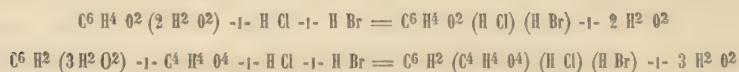
Dentre os compostos da glycerina vê-se, pois, que o primeiro resulta da combinação de um só equivalente d'ella com um só equivalente de acido acetico com eliminação de dous equivalentes d'agua — corresponde ao metaphosphato de prata; o segundo resulta da união de dous equivalentes da mesma substancia com dous do mesmo acido com separação de quatro moleculas d'agua — corresponde ao pyrophosphato da mesma base; o terceiro finalmente, procedendo da junção intima de tres equivalentes de glycerina



com trez de acido acetico e com eliminacão de seis equivalentes d'agua é analogo — ao phosphato de prata ordinario ou tribasico.

Nunca considerações de tanto alcance forão suggeridas na sciencia, nunca theoria alguma representou melhor e mais rigorosamente a verdadeira expressão dos factos consummados.

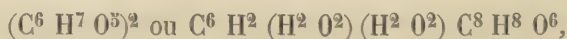
Consequencias de grande valor podem ser inferidas d'este principio, por assim dizer, capital; e de certo não resta a menor duvida de que esta substancia, quando sob a acção simultanea de dous ou mais acidos possa formar ethers glycericos de muitos radicaes acidos. A glycerina combinando-se ao mesmo tempo com os acidos chlorhydrico e bromhydrico, engendra a chlorhydro-bromhydrina, e com os acidos acetico, chlorhydrico e bromhydrico dá lugar á aceto-chlorhydro-bromhydrina, como bem deprehende-se das seguintes equações:



Estes corpos são considerados como ethers mixtos, e n'esta ultima equação a capacidade de saturação do alcool triatomico acha-se completamente esgotada.

Poderíamos proseguir em outras considerações acerca d'esta theoria, mas entrando já no estudo da acção dos diversos reactivos sobre esta substancia, melhor conheceremos de outras particularidades (¹).

ACÇÃO DO CALOR.—A glycerina, quando no vasio ou sob a influencia de uma corrente de vapor d'agua, distilla sem alteração. Nas condições ordinarias, porém, ella decompõe-se, se deshydratando, e dando logar á formação de compostos menos volateis, como a glycerina anhydra ou diglyceride,

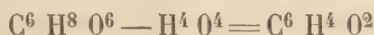


e polyglycerides em estado de condensação (Berthelot).

(¹) Queremos fallar da theoria ou antes dos principios geraes que presidem á formação das funcções mixtas.



Após isso sobreveem a acroleína, diversos gases combustíveis e productos empyreumaticos, derivados analogos aos que dão os acidos gordurosos nas mesmas circumstancias. A acroleína, denominada ainda — aldheyde allylica, differe apenas da glycerina ou dos corpos gordurosos neutros pelos elementos de $2\text{ H}^2\text{ O}^2$:



Todos esses phenomenos achão sua explicação no maior ou menor grau de temperatura e de pressão.

ACÇÃO DO HYDROGENIO. — Conforme a theoria que acabamos de expender, é facil indicar os productos que esta substancia deve fornecer, quando submettida á acção d'esse reagente.

Dous casos podem dar-se: ou bem a glycerina troca um, dous ou todos os equivalentes d'agua pelos respectivos do hydrogenio, ou esta redução não é simples, isto é, pode ser ao mesmo tempo acompanhada de deshydratação; haja vista para as seguintes equações substitutivas:

Simples redução

Glycerina.....	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2\text{ O}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2)$
Propylglycol	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2)$
Alcool propylico	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (\text{H}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2)$
Hydrureto de propylene....	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (\text{H}^2) (\text{H}^2)$

Redução e deshydratação

Glycerina.....	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2\text{ O}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2)$
Alcool allylico.....	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (\text{H}^2\text{ O}^2) (—)$
Allylene	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (—) (—)$
Propylene.....	$\text{C}^6\text{ H}^2 (\text{H}^2) (\text{H}^2) (—)$

Á vista destas reacções, não podemos prescindir de apresentar n'este momento as bellas razões, trazidas na obra elementar do Sr. Berthelot, e que confirmão de modo convincente esta previsão.

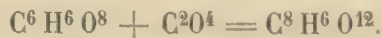


« Com effeito, diz o illustre chimico, a glycerina aquecida a 280^o com o acido iodhydrico transforma-se inteiramente em hydrueto de propylene, C⁶ H⁸; si a temperatura, porém, se mantem em 120^o, obtem-se o ether propyliodhydrico, C⁶ H⁷ I, derivado do alcool isopropylico, C⁶ H⁸ O². Finalmente, a monochlorhydrina, C⁶ H² (H² O²) (H O²) (H² Cl), tractada pelo amalgama de sodio em presença d'agua transforma-se em propylglycol, C⁶ H⁸ O⁴.

« Ainda mais, prosegue o consummado experimentador, a glycerina tractada pelo iodureto de phosphoro transforma-se immediatamente em ether allyliodhydrico, C⁶ H⁵ I, corpo correspondente ao alcool allylico, C⁶ H⁶ O². Esta ultima substancia se deshydratando dá a allylene, C⁶ H⁴; transformando-se por ultimo o ether allyliodhydrico sob a influencia do hydrogenio nascente em propylene, C⁶ H⁶. »

ACÇÃO DO OXYGENIO.—É mais complexa a acção deste reagente sobre a glycerina. Com effeito, podendo ser por simples deshydrogenação, ella pode ter logar por deshydrogenação e deshydratação simultaneas, por deshydrogenação e oxydção ao mesmo tempo, e em ultimo logar por deshydrogenação, oxydção e deshydratação.

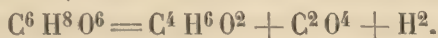
É notavel, porém, que dentre productos tão diversos, resultantes tambem de diversas operações, só tenha-se podido obter o acido glycerico, C⁶ H⁶ O⁸ ou C⁶ H² (H² O²) (H² O²) (O⁴), substancia engendrada pelo processo de deshydrogenação e oxydção simultaneas. Obtem-se este acido tractando a glycerina pelo acido azotico deluido, e na temperatura ordinaria; fórma-se n'este caso uma certa quantidade de acido tartrico, formação facil de explicar, quando sabe-se que na oxydção da glycerina acontece muita vez que o oxygenio leva-se sobre o carbono, determinando varios desdobramentos. O acido carbonico, que então forma-se conjunctamente com os acidos formico, acetico e sobretudo oxalico, fixa-se sobre o acido glycerico no estado nascente, e dá-lhe origem:



ACÇÃO DOS FERMENTOS.—A experiencia tem demonstrado que a glycerina



abandonada com carbonato de cal e uma materia azotada de origem animal durante muitas semanas, e na temperatura de 40° , dá uma pequena quantidade de alcool ordinario, de acido butyrico e provavelmente de acido lactico. Conforme o Sr. Berthelot, a formação do alcool á custa d'esta substancia pode ser expressa de algum modo pela seguinte equação:

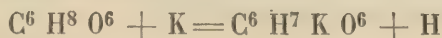


Estando provado, pois, que esta substancia fornece uma certa quantidade de alcool sob a influencia de uma materia fermentavel, é facil suppor que se tenha ella previamente transformado em uma especie de assucar, que gose desta propriedade; e em realidade em contacto de certos tecidos e especialmente do tecido testicular a glycerina dá origem á glycose:



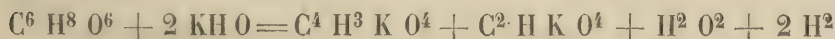
A glycerina fornece tambem acido propionico, quando em contacto durante muitos mezes com a levadura de cerveja, e na temperatura de 20 a 30° . (Redtenbacker.)

ACÇÃO DOS METAES ALCALINOS E DOS ALCALIS. — Em geral os metaes alcalinos dissolvem-se na glycerina, dando logar a um desprendimento de hydrogenio:



Os alcalis propriamente ditos, os oxydos alcalino-terreos, e o oxydo de chumbo tambem dissolvem-se. Os compostos resultantes são soluveis n'agua, e são precipitados pelo alcool concentrado.

A reacção, porém, mais importante é a que soffre esta substancia, quando em contacto com o hydrato de potassa e na temperatura de 200° ; converte-se em acetato e em formiato de potassa com desprendimento de hydrogenio, e formação d'agua:





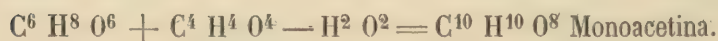
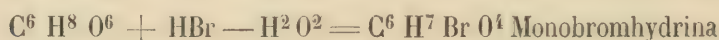
ACÇÃO DOS ACIDOS E DOS ALCOOLS.—São estas as combinações mais importantes d'esta substancia, e todas ellas, quer as formadas com os acidos mineraes ou organicos, quer as que proveem da combinação com os alcools, constituem os seus ethers.

Nestas reacções vê-se que um, dous ou trez grupos de $H^2 O^2$ são substituidos respectivamente por um ou mais equivalentes dos acidos monobasicos, e como estes compostos formão, por assim dizer, o typo de todos os outros, é facil explicar tambem a acção dos acidos polybasicos.

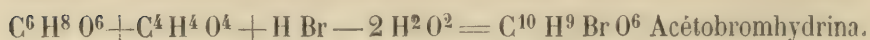
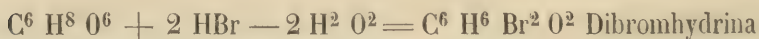
Estes engendirão glycerides analogas, mas de uma complicação molecular em progressão crescente, segundo a theoria que adoptamos.

Exemplifiquemos.

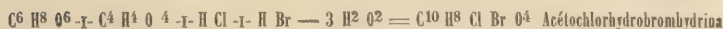
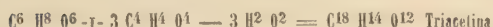
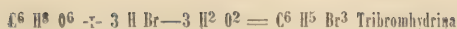
Toda vez que um equivalente de glycerina contrahe combinação com um equivalente de um acido monobasico mineral ou organico, ha formação de um ether com separação de dous equivalentes d'agua:



Estes corpos são neutros, e conservão para a glycerina as mesmas relações que os ethers bromhydrico ou acetico para o alcool ordinario; em uma segunda serie, porem, dous equivalentes dos mesmos acidos, e até de acidos differentes podem unir-se a um de glycerina, formando compostos com eliminação de quattros equivalentes d'agua:



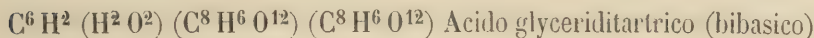
Na ultima serie ha perda de seis equivalentes d'agua, visto que os compostos resultantes proveem da junção de trez equivalentes do mesmo acido, ou de dous acidos que sejam distinctos, e até de trez acidos differentes:



Consequentemente, em todas estas reacções os elementos d'agua na formula da glicerina forão eliminados pelos respectivos equivalentes acidos,

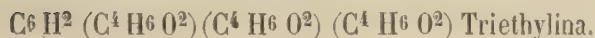
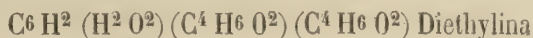
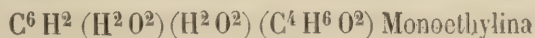
Apresentemos agora por meio tambem de formulas as combinações desta substancia com um acido polybasico. Tomemos, como exemplo, um acido bibasico.

Em geral um acido d'esta natureza, unindo-se a um equivalente de glicerina, engendra combinações monobasicas, bibasicas ou tribasicas conforme as suas proporções:



Um acido bibasico pode ainda combinar-se com dous equivalentes de glicerina. N'este caso ha formação de trez compostos obtidos pela junção intima de dous equivalentes d'esta substancia como um, dous ou trez do acido bibasico. Poderiamos fazer as mesmas observações acerca dos acidos tribasicos, quadribasicos, etc.; todavia, o que temos expellido basta para avaliar-se da acção importantissima dos acidos sobre esta substancia.

Com relação aos alcools monoatomicos, trez são os typos d'esta combinação, segundo deduz-se da theoria adoptada; existindo tambem combinações mixtas, derivadas ao mesmo tempo de um acido e de um alcool. Eil-as:





Passemos ao estudo dos ethers glycericos mais importantes.

II

Não encetaremos uma exposição completa sobre estes ethers; fallaremos somente d'aquelles, de cuja união resultão os corpos gordurosos naturaes.

Os compostos glycericos, que achão-se mais frequentemente nos tecidos das plantas ou dos animaes, são: a stearina, a margarina e a oleina, verdadeiras combinações da glycerina com os respectivos acidos gordurosos. Estudaremos de preferencia estes trez corpos.

STEARINAS.—O acido stearico fórma com a glycerina trez combinações neutras: a monostearina, a distearina e a tristearina.

Segundo o Sr. Berthelot, obtem-se a monostearina, $C_6 H^2 (H^2 O^2) (H^2 O^2)$ ($C^{36} H^{36} O^4$), aquecendo-se, na temperatura de 300° e durante trinta e seis horas em um tubo fechado á lampada, partes iguaes de glycerina e de acido stearico. Após o resfriamento abre-se o tubo, separa-se a parte solida que sobrenada o excesso de glycerina. Essa porção solida encerra o composto neutro e o excesso de acido gorduroso não combinado.

Esta mistura fundida é adicionada de uma pequena quantidade de ether e de hydrato de cal, mantendo-se-a na temperatura de 100° , e durante um quarto de hora. O excesso de acido une-se completamente á cal n'estas condições, em quanto a stearina fica separada. Feito isso, tracta-se pelo ether em ebullicão, e separando-se pela evaporação este dissolvente, obtem-se a monostearina.

É uma substancia branca, muito pouco soluvel no ether frio, demasiado soluvel no ether fervente, crystallisa em agulhas bi-refringentes e muito pequenas, as quaes se agrupão em forma de grãos arredondados. Funde-se a 61° , e solidifica-se a 60° , formando uma massa dura e quebradiça, semelhante á cêra.

Prepara-se a distearina, $C_6 H^2 (H^2 O^2) (C^{36} H^{36} O^4)^2$, aquecendo-se tambem partes iguaes de glycerina e de acido stearico a 100° , e tratando-se depois o producto pela cal e pelo ether, como procedeo-se para a mono-



stearina (Wurtz). É um corpo branco, crystallizado em agulhas microscópicas. Funde-se a 58° , e solidifica-se a 55° .

Aquecendo-se a monostearina a 270° , e durante trez horas em um tubo scellado com quinze ou vinte vezes seo peso de acido stearico, obtem-se a tristearina, $C_6H_2 (C^{36}H^{36}O^4)^3$. Procede-se depois á sua purificação por meio da cal e do ether.

Pouco solúvel no ether, mesmo em ebullicão, e menos ainda no alcool, a tristearina funde-se a 71° , e solidifica-se a 55° . Este corpo, identico á stearina natural, predomina no sebo e na gordura do carneiro; attendendo-se, porém, ás suas propriedades physico-chimicas, observa-se que embora sejam ellas as mesmas, quer em um, quer em outro corpo, todavia a sua composição é differente: ao passo que o acido fornecido pela saponificação do sebo funde-se a 66° ao maximo, o acido stearico da stearina artificial tem o seo ponto de fusão a 70° . Talvez seja isso devido a que até hoje se não tenha podido obter a stearina natural em um estado de pureza absoluta: é o que resulta das analyses e observações dos Srs. Heintz e Duffy.

MARGARINAS OU PALMITINAS.—As mesmas combinações que vimos o acido stearico contrahir com a glicerina, promiscuamente contrahe o acido margarico, outr'ora denominado palmitico: a monomargarina, a dimargarina e a trimargarina. Todas estas substancias teem o mesmo methodo de preparação e as mesmas propriedades geraes que as stearinas. Dispensamo-nos de reproduzil-os.

A primeira, $C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (C^{32}H^{32}O^4)$, funde-se a 58° e solidifica-se a 45° ; a segunda, $C^6H^2 (H^2O^2) (C^{32}H^{32}O^4)^2$, funde-se a 59° e solidifica-se a 51° ; e a terceira, $C^6H^2 (C^{32}H^{32}O^4)^3$, a 61° e a 46° correspondentemente.

A trimargarina ou tripalmitina, que é analoga á margarina natural, exceptuando os diversos phenomenos relativos ao ponto de fusão, por isso que esta não tem podido ser tambem obtida completamente pura, acha-se contida na maior parte das gorduras e dos oleos.

É em geral dos oleos de oliveira e de palma que se a extrahe, podendo-se tambem extrahil-a da gordura do homem. É ella muito mais solúvel que a tristearina.

Conforme a opinião authorisada de alguns chimicos, as céras parece encerrarem dipalmitina.



OLEINAS.—Pela acção tambem do acido oleico sobre a glycerina engendram-se trez combinações:

A monoleina	$C^6 H^2 (H^2 O^2) (H^2 O^2) (C^{36} H^{34} O^4)$
A dioleina	$C^6 H^2 (H^2 O^2) (C^{36} H^{34} O^4)^2$
A trioleina	$C^6 H^2 (C^{36} H^{34} O^4)^3$

Obtem-se a monoleina quasi do mesmo modo que a monostearina: é uma mistura de acido oleico puro e de glycerina em excesso, em que eleva-se a temperatura até 200° durante dezoito horas. O tubo, porém, que contiver esta mistura deve ser previamente cheio de gaz acido carbonico para prevenir a acção do oxygenio do ar sobre o acido oleico, e depois sobre a oleina. Purifica-se este corpo segundo o processo já descripto com relação ás outras substancias, porém evitando sempre o contacto do ar.

A monoleina é um liquido neutro, de consistencia oleosa, amarellado, sem cheiro e sem sabor. De densidade de 0,947 na temperatura de 21°, ella espessa-se lentamente entre 15 e 20°, produzindo uma massa molle, misturada de grãos cristallinos. Quando submettida á influencia do calor, ella pode destillar no vasio barometrico; aquecida ao ar livre se decompõe com producção de aldheyde allylica.

A dioleina obtem-se: ou aquecendo este primeiro producto com cinco ou seis vezes seu peso de acido oleico durante algumas horas, e na temperatura de 250°, ou aquecendo-se a oleina natural com a glycerina durante vinte e duas horas e na temperatura de 200°.

É um liquido neutro, de 0,921 de densidade a 21°, e que começa a crystallisar entre 10 e 15°.

A trioleina prepara-se como a stearina. É um liquido neutro, sem cheiro e sem sabor; a 10° e mesmo abaixo desta temperatura conserva-se neste estado, sua densidade acha-se comprehendida entre 0,92 e 0,85 a 100°.

Insolúvel n'agua, pouco soluvel no alcool, miscivel com o ether e com o sulfureto de carbono, a trioleina, quando submettida á distillação secca, decompõe-se, dando lugar á producção d'acroleina, de acidos gordurosos volateis, de acido sebacico e de carburetos gasosos, productos derivados já da glycerina, já do acido oleico.

A oleina, exposta ao ar, oxyda-se pouco e pouco, torna-se acida e de



cheiro rancido, adquirindo ao mesmo tempo propriedades altamente oxydantes, analogas ás da essencia de terebenthina quando nas mesmas condições. Com a continuação a absorpção do oxygenio se vai tornando maior, e dando lugar á formação de acido carbonico e de diversos outros productos: estes phenomenos são devidos ao ácido oleico.

Misturada com o acide sulfurico concentrado, ella converte-se em acido sulfoleico e acido sulfoglycerico (Fremy). Finalmente, com o acido azotoso ou com o nitrato acido de mercurio, ella transforma-se em *elaidina*, substancia solida, cristallina, fusivel a 32°, e menos soluvel nos dissolventes que a oleina. A trioleina é quasi analoga á oleina natural.

Quanto ao modo de preparação dos outros ethers glycericos mais importantes, como as butyrinas, as valerinas, as acetinas, as chlorhydrinas, as bromhydrinas, etc., basta dizermos que todos elles se obteem directamente pela união dos respectivos acidos com a glycerina; no entanto estas combinações se não podem effectuar de modo completo, a menos que sejam feitas em vasos fechados, e sob a acção de uma temperatura mais ou menos elevada. Em geral são completas a 200°.

Estas considerações são egualmente applicaveis aos casos em que se faz actuar sobre a glycerina dous ou mais acidos simultaneamente, como sejam os acidos chlorhydrico e sulfurico respectivamente ao acido butyrico; de modo que, contrario ao que succede na preparação dos ethers dos alcools propriamente ditos, não deve-se empregar estes acidos como auxiliares na formação destes corpos.

TERCEIRA PARTE

DECOMPOSIÇÃO DOS CORPOS GORDUROSOS NEUTROS, SAPONIFICAÇÃO PROPRIAMENTE DITA

I

As combinações glycericas, que acabamos de passar em revista, e que



constituem por seo conjuncto todos os corpos gordurosos naturaes; sendo submettidas á influencia directa e immediata de diversos meios, desdobrão-se mais ou menos rapidamente em seos elementos com absorpção d'agua: glicerina e acidos gordurosos; extendendo-se esta mesma propriedade a todos aquelles compostos de obtenção artificial.

São varios os processos por que chega-se a esse resultado; de todos porém, o que melhor e mais satisfactoriamente se presta, é o do tractamento de qualquer gordura pelos alcalis, ou pelos oxydos de chumbo, de cal, de zinco, de stroncio, de bario, etc., em presença de uma certa quantidade d'agua. É esta a operação que mais especialmente se denomina — saponificação.

O desdobramento destes corpos effectua-se tambem mui facilmente por meio do vapor d'agua sobremaneira aquecido, isto é, em uma temperatura de 300°. Este processo é usado em Inglaterra para a preparação da glicerina em grandes quantidades.

Os acidos energicos, como os acidos sulfurico, chlorhydrico, etc., produzem de igual modo a saponificação das gorduras, e tanto mais rapida quanto mais concentrados. Em taes circumstancias o acido sulfurico contrahe combinações com os elementos primordiaes destas substancias: de um lado resulta o acido sulfo-glycerico, de outro acidos sulfo-stearico, sulfo-margarico, e sulfo-oleico (Fremy). É o que chama-se saponificação sulfurica.

Não é menos notavel a acção de certos e determinados fermentos na producção d'este phenomeno: com o concurso do ar humido elles operão a separação dos acidos e da glicerina, que pela continuação oxydão-se, tornando-se de sabor rançoso.

Com relação ao alcool, depois de longo tempo e de uma alta temperatura os corpos gordurosos decompõem-se em parte com formação de etheres: esta reacção é limitada por uma acção inversa da glicerina.

Quanto ao ammoniaco, a sua acção é a mesma que sobre os etheres; forma-se um amide com regeneração da glicerina: finalmente, ha reacções acompanhadas da destruição da propria glicerina; taes são a acção do calor e as dos agentes oxydentes ou reductores.

II

A saponificação dos corpos gordurosos por meio de uma dissolução al-



coolica de potassa ou de soda faz-se quasi que de modo instantaneo, formando-se uma mistura intima entre aquelles corpos, a agua e o alcool. Pois bem: a combinação entre o alcali e o acido gorduroso é o que se denomina *sabão*, permanecendo a glycerina na lixivia alcalina quando é esta empregada em grande excesso.

Todas as bases ou oxydos metalicos produzem este composto, porém sós a sós os sabões alcalinos são soluveis, e por isso mesmo os unicos que servem tambem aos usos ordinarios da vida. A potassa fornece em geral sabões molles, os de soda são duros; na preparação, porém, quer de uns, quer de outros, convém que a agua empregada não seja carregada de saes calcareos ou magnesianos. •

Os sabões alcalinos, sendo soluveis n'agua, são della precipitados pelo chlorureto de sodio; os carbonatos alcalinos dão tambem esta precipitação, visto que os mesmos sabões são insoluveis nas soluções salinas concentradas.

A alguns traços de sulfureto de ferro devem os sabões a côr azulada que apresentam, e esta especie, como outras de marmorisação, é um signal certo de que elles não encerrão mais de 30 para 100 d'agua, porque os sulfuretos metalicos que constituem estes veios, além desta quantidade d'agua depõem-se com muita facilidade, não podendo portanto incorporarem-se a massa saponificada; todavia ha sabões completamente brancos.

O cheiro especial, que alguns destes compostos apresentam, provém directamente do aroma contido naturalmente nos oleos empregados na sua confecção, ou de um oleo essencial que põe-se na pasta no momento em que é ella extravasada para os moldes ou fôrmas.

É pois na saponificação das gorduras pelos alcalis que se obtem os oleo-margarato-stearatos de base respectiva, e só n'este facto funda-se a fabricação d'estes compostos. Não esqueçamos que os emplastros propriamente ditos são constituídos essencialmente por um sabão de chumbo: se os prepara tractando directamente as gorduras pelo lithargyrio.

Outra industria não menos importante é a das velas de stearina; é ella uma das mais ricas applicações da chimica organica á industria e á economia domestica.

Não descreveremos successivamente as differentes operações que se praticão n'este genero de fabricação; basta dizermos que consiste ella na saponificação do sebo pela cal até a saturação dos acidos gordurosos. Este processo, indicado pela primeira vez em 1829, pertence aos Srs. Milly e Motard.



Depois d'esta saponificação, o sabão calcareo é decomposto pelo acido sulfurico, e a mistura que resulta, sendo submettida á uma forte compressão entre laminas, a principio frias, depois aquecidas, deixa passar o acido oleico, ficando os acidos solidos — stearico e palmitico.

Este processo acha-se hoje modificado de modo mui vantajoso, visto que, diminuindo-se a quantidade de cal empregada, diminuiu-se consequentemente a do acido sulfurico para a formação do sulfato de cal. A elevação de temperatura até 170 ou 180° compensa satisfactoriamente esta diminuição.

QUARTA PARTE

ESTUDO PARTICULAR DOS OLEOS, E CORPOS GORDUROSOS NEUTROS

I

Terminaremos este nosso trabalho com a lista dos principaes corpos gordurosos naturaes, apresentando conjunctamente suas propriedades physico-chimicas, modo de extracção e usos; todavia julgamos conveniente dizer algumas palavras acerca da acção do ar sobre os oleos.

Todos os oleos expostos ao ar alterão-se pela absorpção lenta e gradual do oxygenio: ao passo que uns espessão-se e acabão por transformarem-se em uma massa transparente, amarella, de alguma elasticidade, e tendo a apparencia de verniz, tudo isso resultante da acção do oxygenio sobre uma especie particular de oleina, que elles encerrão; outros ao contrario permanecem liquidos, adquirindo todavia um sabor rancido.

Os primeiros constituem a classe dos oleos *siccativos*, os segundos a dos oleos gordurosos propriamente ditos, ou *não siccativos*. N'estes ultimos observa-se ao mesmo tempo um desprendimento do oxygenio. Já demos a explicação d'estes factos quando fallamos da acção d'este metalloide sobre a glicerina.



II

1.º OLEO DE OLIVEIRA, VULGARMENTE CHAMADO AZEITE DOCE.—É extrahido por expressão do fructo da oliveira (*Olea europea*), de Linneo, familia das *Oleaceas*. O oleo virgem, que é o expresso das azeitonas que não estiverão de salmoura, nem forão salgadas, é ligeiramente esverdeado, de sabor agradável e suave, cheirando á azeitona. Sua densidade é de 9,919 a 12º e de 0,911 a 25º. Espessa-se um pouco abaixo de 0º. Serve na medicina e é de uso domestico.

2.º OLEO DE AMENDOAS DOCES.—É extrahido das sementes do (*Amygdalus communis*), de Linneo, da tribu *Amygdaleas*, familia das *Rosaceas*. É amarello, muito fluido, sem cheiro, de sabor agradável, pouco soluvel no alcool, muito soluvel no ether, e concreta-se a 25º, rançando facilmente em contacto do ar. Sua densidade é de 0,918, tomada a 15º. É de uso em medicina e na perfumaria.

3.º OLEO DE RICINO, VULGARMENTE CHAMADO OLEO DE MAMONÁ.—É o oleo expresso das sementes do carrapateiro (*Ricinus communis*), de Linneo, familia das *Euphorbiaceas*. Quando de boa qualidade, elle é branco ou ligeiramente corado, espesso e mesmo viscoso. De cheiro nauseoso, o seu sabor é desagradavel, mas sem acrimonia. Sua densidade é de 0,926 a 12º. Dissolve-se facilmente em o seu volume de alcool absoluto, propriedade que o distingue dos demais oleos. Encerra acidos especiaes, e em maior quantidade o acido *ricinolico*, $C^{36}H^{34}O^6$. Fornece, pela distillação, aldheyde *cænanthylica* e acidos gordurosos. Com a potassa e com o concurso simultaneo do calor decompõe-se em alcool caprylico e acido sebaco. É usado em medicina como purgativo brando, na dóse de 30 a 50 grammas.

4.º OLEO DE CROTON TIGLIUM.—Este oleo extrahe-se das sementes do *Croton*, que correm no commercio com o nome de pinhões pequenos da India, grãos das Molucas, sementes de Tilly, *Croton tiglium* de Linneo, familia das *Euphorbiaceas*. É de uma côr amarello-alaranjada, da consistencia do de amendoas doces, de cheiro extremamente desagradavel e de sabor mui



acre. Dissolve-se bem no alcool e no ether. Os Srs. Pelletier e Caventou tirarão d'elle o acido *crotonico*. É de effeitos promptos e seguros na dose de 1 a 2 gottas.

5.º OLEO DE LINHAÇA.—É extrahido das sementes do linho ordinario, (*Linum usitatissimum*) de Linneo, familia das *Lineaceas*. Sua densidade é de 0,936 a 12º. Concreta-se a 15º, torna-se rancido quando é obtido a quente; dissolve-se em 40 partes de alcool frio, 5 partes de alcool fervente e 6 de ether. Contém o acido *linoleico*, $C^{32} H^{28} O^4$. É o typo dos oleos siccativos. Tem grande emprego nas industrias.

6.º OLEO DE PALMA.—É extrahido dos fructos do *Ealis guineensis*, familia das *Palmeiras*. É liquido e de côr amarella. Funde-se a 27º. Na sua composição domina a tripalmitina. De pouco ou nenhum uso em medicina, é empregado na fabricação dos sabões duros, e das velas.

7.º OLEO DE FIGADO DE BACALHAU.—Extrahe-se dos figados de diversos peixes, pertencentes ao genero *Gadus*, principalmente do bacalhau (*Gadus morrhua*). Este oleo é amarello mais ou menos escuro, de cheiro e sabor nauseoso. Em Iaglaterra prepara-se uma especie d'este oleo sem côr, agitando-se para isso o oleo corado com uma a gua alcalina, e descorando-se-o pelo carvão. Sua densidade a 17º varia entre 0,928 e 0,929. Contém chlorureto, bromureto e iodureto de potassio, margarina, oleina, uma substancia escura particular (*gadeina*), e os principios da bilis. É muito empregado em medicina. No rachitismo, no escropholismo de fôrma erethica, em certas molestias de pelle, e na phthisica tuberculosa, é de admiraveis vantagens; parece obrar em todos estes casos como corpo gorduroso, modificando os phenomenos da nutrição.

8.º MANTEIGA DE VACCA.—A composição da manteiga, segundo o Sr. Chevreul, é mui complexa. Encerra stearina, margarina, oleina, butyrina, caprina e caproina. Estes corpos, tractados pelos alcalis, saponificão-se, transformando-se em os seos respectivos acidos. Segundo o Sr. Heintz, afora a oleina, e uma quantidade quasi diminuta de stearina, ella contém palmitina, myristina, $C^6 H^2 (C^{28} H^{28} O^4)^3$, e um corpo gorduroso neutro que dá



pela saponificação o acido butyco, $C^{40} H^{40} O^4$, menos soluvel no alcool que o acido stearico. Exposta ao ar, a manteiga adquire um cheiro e sabor rançoso, porque n'este caso os acidos gordurosos volateis são postos em liberdade. É o leite da vacca que serve para sua preparação. É de uso domestico.

9.º UNTO, VULGARMENTE CHAMADO BANHA OU MANTEIGA DE PORCO.—É extrahida da gordura que existe junto aos flancos e no epiplon do porco (*sus-serofa*). É um corpo branco, molle, semi-transparente, sendo mui fraco o seo ponto de fusão. Compõe-se essencialmente de oleina e margarina. É de uso não só em medicina, na formação das pomadas, unguentos, cerotos, linimentos, etc., como ainda na vida domestica.

10.º MANTEIGA DE NOZ-MOSCADA.—É extrahida por expressão da sementes da noz-moscada (*Myristica officinalis*), de Linneo, familia das *Myristaceas*. É um corpo gorduroso solido, de um cheiro aromatico muito forte. É essencialmente formada de mysterina. É de uso em medicina.

11.º SEBO.—Assim denomina-se a gordura dos animaes herbivoros. É tambem conhecido sob o nome de graxa. É o typo das gorduras solidas. Compõe-se de stearina, margarina e oleina. Funde-se a 38°. É empregado na fabricação das velas de sebo, e em grande escala.

12.º ESPERMACETE.—É nas cavidades do cerebro da baleia (*Physeter macrocephalus*) que extrahe-se esta substancia. Este corpo puro traz o nome de *cetina*. É branco, de textura crystalina, sem cheiro, fusivel a 49°, e espessando-se em uma massa formada de largas laminas. Insoluvél n'agua, dissolve-se no alcool quente, nas essencias e no ether. Sua composição é representada pela formula chimica $C^{64} H^{64} O^4$. Saponificado, dá o ethal, $C^{32} H^{32} O^4$, que gosa do mesmo papel chimico da glycerina, e um acido, denominado *ethalico*. Serve esta substancia para a confecção das velas de espermacete.

13.º CERAS.—Em geral proveem do reino vegetal, algumas do reino animal. A cera das abelhas é a mais importante. É fabricada por estes insectos, *Apes mellificae*. A cera virgem tem a côr amarella; exposta em la-

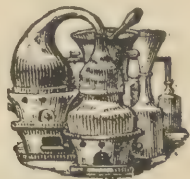


minas ao ar e ao sol tona-se branca. Até hoje se não tem podido descoral-a por meio do chloro. Funde-se a 62 ou 63°; completamente insolúvel n'água, dissolve-se em todas as proporções nos oleos, nas gorduras e essencias. Compõe-se de dous principios: o acido *cerotico*, $C^{54} H^{54} O^4$, outr'ora chamado *cerina*, e o *palmitato* de *myricylo*, $C^{92} H^{92} O^4$, outr'ora denominado *myricyna*. Saponificado pela potassa, o palmitato de myricylo desdobra-se em acido palmitico e em alcool myricico, ou hydrato de myricylo. Esta cera serve para a preparação pharmaceutica conhecida sob o nome de *ceroto simples*.

Eis, pois, a lista dos corpos gordurosos mais importantes e melhor conhecidos.

CONCLUSÕES

- 1.^a—São os reinos vegetal e animal que nos fornecem todos os corpos gordurosos;
- 2.^a—Stearina, margarina e oleina, taes são os principios que geralmente os constituem;
- 3.^a—A decomposição de qualquer destes principios dá a glycerina, e um acido correspondente;
- 4.^a—Attendendo ao papel chimico que desempenha a glycerina, são elles verdadeiros etheres d'esta substancia;
- 5.^a—Logo, todos os corpos gordurosos naturaes são misturas de diversos etheres da glycerina, ou de glycerides.



PROPOSIÇÕES

sobre as diversas cadeiras do ensino medico



SECÇÃO DE SCIENCIAS ACCESSORIAS

PHYSICA

DA NECESSIDADE, PARA EXPLICAÇÃO DOS PHENOMENOS PHYSICOS, DA HYPOTHESE DA EXISTENCIA
DE UM MEIO ETHEREO, INCLUINDO O ESPAÇO

I

O calor, a luz, o som, a electricidade, o magnetismo, a gravidade, a cohesão, a afinidade chimica, em uma palavra todas as forças moleculares, attractivas ou repulsivas, resolvem-se para nós na ideia de movimento.

II

Não havendo, no estado actual da sciencia, theoria que melhor explique todos esses phenomenos, do que a das *vibrações* ou *ondulações*, a hypothese do ether como meio cosmico deve ser adoptada.

III

A astronomia confirma de algum modo a existencia desse meio ethereo, subtil e imponderavel; não repugna portanto aos principios da *phylosophia* natural que seja elle o *substratum* de todas as manifestações physicas.



CHIMICA MINERAL

PARALLELO DAS THEORIAS DE DAVY E LAVOISIER ACERCA DA CONSTITUIÇÃO DOS ACIDOS E DOS SAES;
EXPOR E DISCUTIR AS DOUTRINAS DE GERHARDT SOBRE O MESMO ASSUMPTO

I

Si o systema de Lavoisier acerca da constituição molecular dos acidos e dos saes não corresponde a todas ás necessidades da chimica moderna, o de Davy, no tocante a estes pontos, tambem não satisfaz.

II

Gerhardt, acceitando o ponto essencial da theoria de Davy, deo-lhe com-tudo mais uniformidade.

III

Todavia, apezar dessas modificações, a eschola unitaria não tem podido até hoje dar a explicação de um grande numero de factos, resultantes de certas reacções e experiencias.

CHIMICA ORGANICA

ESTUDO CHIMICO DOS ALCOOLS MONOATOMICOS

I

Unirem-se aos acidos monobasicos em uma só proporção e em equivalentes iguaes, tal é o character fundamental dos alcools monoatomicos.

II

Outras propriedades não menos importantes distinguem esta classe de compostos organicos de seos correspondentes polyatomicos.



III

Alcools *ethylicos*, *acetylicos*, *comphenicos*, *benzenicos* e *cinnamicos*, taes são as familias, homologas e isologas, dos alcools monoatomicos propriamente ditos.

BOTANICA

D'ONDE SE DERIVA A CHLOROPHYLLA? COMO SE FÓRMA? QUE PAPEL DESEMPENHA NAS FUNÇÕES VEGETAES?

I

A producção da materia verde dos vegetaes resulta só e exclusivamente do amido contido no nucleo de suas cellulas.

II

Emanando do nucleo sob a apparencia de um liquido verde mucilaginoso, a chlorophylla estende-se sobre as paredes da cellula, e acaba por segmentar-se, constituindo granulos mais ou menos distinctos.

III

A acção decomponente, que as plantas exercem por meio desta substancia sobre o acido carbonico, assignala por sem duvida a importancia do seo papel nas funcções vegetaes.

MEDICINA LEGAL

A DYALISE PÓDE E DEVE SER APPLICADA Á MEDICINA LEGAL?

I

Dyalise é a separação de differentes corpos por meio de uma membrana humedecida.

II

Este novo methodo de analyse, devido a Graham, funda-se na distincção das substancias em crystalloides e colloides.



III

Em these geral, elle não póde, e muito menos deve ser applicado ás pesquisas da chimica legal.

PHARMACIA

CONSIDERAÇÕES ACERCA DOS EXTRACTOS, E JUÍZO CRÍTICO ACERCA DOS EXTRACTOS AQUOSOS,
ALCOOLICOS E ETHEREOS

I

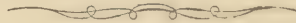
Na preparação de um extracto, o pharmaceutico deve ter sempre em vista: 1º, a obtenção do liquido que o deve fornecer; 2º, sua concentração pela evaporação.

II

A agua, o alcool e o ether são os vehiculos mais empregados nesta classe de preparados officinaes.

III

Os extractos de uma mesma planta differem na quantidade de seus principios activos, conforme fôr o vehiculo empregado. Em geral, os extractos alcoolicos são mais activos, que os seus correspondentes ethereos ou aquosos.



SECÇÃO DE SCIENCIAS CIRURGICAS



ANATOMIA DESCRIPTIVA

APPARELHO AUDITIVO

I

O aparelho auditivo consta da orelha externa (pavilhão e conducto au-



ditivo externo), da orelha media (caixa do tympano), e da orelha interna ou labyrintho.

II

A orelha média, separada do conducto auditivo externo pela membrana do tympano, acha-se situada na espessura do rochedo; é ella atravessada por uma cadeia formada por quatro pequenos ossos, destinada a transmittir as vibrações da membrana do tympano a um liquido existente no labyrintho.

III

A orelha interna, porção essencial do apparelho auditivo, compõe-se do vestibulo, do conducto auditivo interno, dos canaes semi-circulares e do caracol.

ANATOMIA GERAL

SERÃO AS CAPSULAS SUPRA-RENAES GLANDULAS VASCULARES SANGUINEAS
OU ANTES GANGLIOS NERVOSOS?

I

As duvidas, que desde Lacauchie existem na sciencia acerca da verdadeira natureza das capsulas super-renaes, parece estarem hoje resolvidas de modo satisfactorio.

II

A riqueza nervosa destes órgãos, e a presença de corpusculos ganglionares em sua substancia medullar permitem consideral-os como um apparelho nervoso, dependente do systema sympathico abdominal.

III

A physiologia e a pathologia são de algum modo tambem favoraveis á esta opinião.

PATHOLOGIA EXTERNA

FERIDAS DE ARMAS DE GUERRA

I

Uma das mais importantes indicações das feridas por armas de guerra é



a extracção do projectil ou de outros corpos extranhos, quando nellas existem.

II

Em certos casos é impossivel esta operação, si não fôr ella auxiliada por desbridamentos ou contra-aberturas.

III

Em uma ferida por arma de guerra, profunda, estreita e situada em partes do corpo envolvidas por densas aponevroses, o desbridamento, prevenindo a suffocação dos tecidos, obsta ao apparecimento da gangrena.

MEDICINA OPERATORIA

QUE MEDIDAS DEVEM SER ACONSELHADAS PARA EVITAR-SE A INFECÇÃO PURULENTE ?

I

A pyohemia é um dos accidentes, que mais frequentemente complicação as feridas, e cuja evolução se caracteriza por um estado morbido do sangue.

II

Nas feridas que têm de resultar de diversas operações chirurgicas, o emprego do methodo sub-cutaneo, do esmagamento linear, da ligadura extemporanea e de muitos outros meios, pôde por si só obstar á apparição de tão terrivel accidente.

III

As medidas prophylaticas, que a hygiene prescreve, são todavia aquellas, que devem merecer toda attenção da parte do cirurgião.

PARTOS

CASOS EM QUE SE DEVE PRATICAR O ABORTO

I

Os graus extremos de estreitamentos da bacia são a indicação mais rigorosa para provocar-se o aborto.



II

Os tumores volumosos e incuráveis da cavidade pelviana, as hemorragias rebeldes, os vomitos incoercíveis, a hydropysia excessiva do amnios e as deslocações irreductíveis do utero, são outros tantos casos para a provocação do aborto.

III

Os processos mais seguros para a consecução d'este fim são: o descolamento das membranas e a punção do ovo.

CLINICA EXTERNA

FERIDAS PENETRANTES DO ABDOMEN, E SEU TRATAMENTO

I

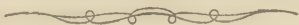
As feridas penetrantes do abdomen, sendo quasi sempre longitudinaes ou transversaes, podem ser simples ou complicadas.

II

Quando os intestinos, feridos por penetração das paredes abdominaes, não fizerem hernia, não julgamos convenientes as tentativas de reunião.

III

As feridas, porém, dos intestinos acompanhadas de hernia, podem reclamar, como meio de tratamento, a formação de um anus anormal ou o emprego de suturas com invaginação ou sem ella.



SECÇÃO DE SCIENCIAS MEDICAS

PHYSIOLOGIA

PODE-SE DEMONSTRAR EXPERIMENTALMENTE A EXISTENCIA DA GERAÇÃO ESPONTANEA?

I

Perante a historia natural e a physiologia moderna, a hypothese da geração espontanea não passa de um absurdo.



II

As experiencias multiplas e reiteradas do Sr. Pasteur comprovão este asserto de um modo definitivo e cathgorico.

III

Todos os seres organisados ou vivos são, pois, o producto de uma geração directa: *omne vivum ex ovo*.

PATHOLOGIA GERAL

FEBRE

I

A definição de febre, cuja authoridade permanece inatacavel, é a de Galeno: *calor propter naturam*.

II

O uso do thermometro tende a elucidar a historia natural de todas as molestias, em que a febre prorompe e mantem-se.

III

É importante observar que a ausencia da thermoscopia pathologica (meio de analyse, suggerido, ha mais de um seculo, por De Haen na clinica de Vienna) deixava vigorar uma condensada obscuridade na pyretologia; só ella fez cahir sua analyse sobre uma serie de nomes até barbaros com que denominavão muitas febres, nomes que permanecem na sciencia como materia de historia, quasi condemnados ao desprezo e ao esquecimento.

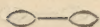
■

PATHOLOGIA INTERNA

DA MELANCOLIA CONSIDERADA COMO CAUSA DE TUBERCULISAÇÃO

I

Uma desordem da intelligencia, com depressão, em que o homem é um instrumento facil de emoções: tal é a melancolia. O hypochondriaco regeita toda a consolação. É um homem além da persuasão. Nada pode reprimir



sua vontade, convence-o do seu erro, abrandar seus impetos ou dissipar seus terrores. Nada pode remover seus prejuizos, domar suas repugnancias ou conciliar suas aversões. A organização desse individuo pode assumir o selo de uma seria degradação.

II

É por isso que *um neoplasma miseravel desde o seu começo*, Wirchow, tal qual o tuberculo, pode proromper-lhe n'um órgão, n'um aparelho.

III

Mas a sciencia não conhece o laço mysterioso que prende as formações organicas imperfeitas ao estado de inopexia.

MATERIA MEDICA

QUAL A ACÇÃO THERAPEUTICA DA COCA OU IPADÚ (ERYTHROXYLON COCA—ERYTHROXYLEAS)?

I

A coca ou ipadú, cujo nome scientifico é *Erythroxylum Coca*, pertence á familia das Erythroxyleas de Linneo, ramo dos vegetaes dicotyledoneos.

II

A *cocaina*, alcaloide descoberto por Niemann em 1859 nas folhas d'este vegetal, parece ser o seu unico principio activo.

III

Resulta das experiencias do Dr. Moreno, recentemente corroboradas pelas do Dr. Welddell, que a coca é um medicamento exclusivamente excitante.

HYGIENE

DAS PROFISSÕES

I

As profissões determinão um assumpto de originalidade á parte na hygiene publica.



II

A hygiene estuda as profissões, tendo em consideração os sexos, a idade, sua influencia sobre a fecundidade e a mortalidade, e a hygiene continúa semelhante estudo debaixo da relação dos seus modificadores geraes.

III

As influencias geraes das profissões, todas peculiares ao seu genero, permitem repartil-as do modo que se segue: profissões intellectuaes, maritima, agricola, profissões debaixo de uma atmosphaera elevada, hygrometrica, e ainda carregada de diversas materias de origem organica ou inorganica.

CLINICA MEDICA

QUAL É O MELHOR TRATAMENTO DA MOLESTIA DE ADDISON?

I

A theoria pathogenica do Sr. Jaccoud sobre os symptomas da molestia de Addison faz-nos suppor que seja ella uma nevropathia das capsulas super-renaes.

II

Uma asthenia profunda, pelle bronzea, perturbações gastricas, e dores lombo-abdominaes, taes são os symptomas d'esta singular molestia.

III

No tractamento d'esta affecção deve-se individualisar, tal é o ditame da nossa razão; os tonicos reconstituintes, porém, a par de uma alimentação animalisada, devem ser de preferencia empregados.



